

**РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ И СТРУКТУРНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ
В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫМИ СОРБЕНТАМИ**

Базилин А.В., Попов А.С., Яшкина Е.А., Яшкин С.Н.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Добавление макроциклических соединений (циклодекстрины, краун-эфир, каликсарены и др.) в состав хроматографических фаз позволяет существенно варьировать интервал их структурной селективности в отношении различных представителей органических соединений. В основе избирательного действия молекул макроциклов лежит размерный эффект, обуславливающий возможность образования межмолекулярных комплексов включения "сорбат-макроцикл". Несмотря на широкое использование таких систем в аналитической практике (в частности, в сорбционных методах), многие вопросы их образования, стабилизации и направленного применения остаются открытыми.

В настоящей работе исследованы сорбционно-хроматографические свойства β -циклодекстринсодержащих (β -ЦД) хроматографических фаз, используемых как в газовой, так и в жидкостной хроматографии. В качестве сорбатов-реперов рассмотрены производные *n*-алканов, бензола, нафталина и адамантана. В газовой хроматографии были изучены два бинарных сорбента: глицерин- β -ЦД и полиэтиленгликоль (ПЭГ)- β -ЦД. Показано, что в отношении молекул линейного строения оба сорбента характеризуются низкими показателями общей и структурной селективности, поскольку для данных соединений комплексообразующая способность молекул β -ЦД практически не проявляется. В случае сорбции производных бензола макроциклический эффект молекул β -ЦД также оказывается небольшим, что обусловлено несоответствием в размерах внутренней полости молекул β -ЦД и сорбатов. Идеальная комплементарность молекул производных адамантана и внутренней полости β -ЦД (~0.7 нм) обеспечивает образование прочных комплексов включения, обуславливающих высокую структурную селективность β -ЦД-содержащих сорбентов в отношении представителей класса каркасных соединений. Показана прямая связь между стабильностью комплексов включения "адамантан- β -ЦД" и величинами хроматографического удерживания. Выполнено строгое термодинамическое обоснование высокой структурной селективности сорбентов на основе β -ЦД в отношении структурных и пространственных производных адамантана. Обнаружено, что при использовании в качестве растворителя для β -ЦД ПЭГ имеет место эффект атермального комплексообразования, обусловленный

тем, что добавление β -ЦД к ПЭГ практически не сказывается на величинах теплот сорбции, однако приводит к резкому уменьшению исходных величин энтропий сорбции, непосредственно указывающих на локализацию молекул сорбатов во внутренней полости β -ЦД (*макроциклический эффект*). Напротив, при использовании в качестве матрицы глицерина, добавление β -ЦД приводит к значительному росту теплот и резкому уменьшению энтропий сорбции. Полученные бинарные сорбенты использованы для разделения большой группы структурных и пространственных изомеров производных адамантана. Предложен новый метод оценки размера молекул сорбатов, позволяющий прогнозировать возможность образования комплексов включения по типу "капсула" или "насест". Впервые получены значения констант устойчивости комплексов "производные адамантана- β -ЦД", а также их энтальпийно-энтропийные характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-03-31672 мол_а) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: № 1778 "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем").

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА СОРБЕНТАХ С 2D- и 3D-ТИПАМИ СТРУКТУРНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Яшкина Е.А., Базилин А.В., Светлов Д.А., Яшкин С.Н.

Самарский государственный технический университет

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Одной из актуальных проблем современной хроматографии является поиск и изучение свойств селективных сорбентов, чувствительных к особенностям молекулярного строения и функциональной принадлежности молекул различных сорбатов.

Наибольшими показателями структурной селективности характеризуются графитоподобные адсорбенты и их аналоги (2D-тип селективности), что позволяет успешно использовать небольшие микронасадочные колонки с графитированной термической сажей (ГТС) для эффективного разделения сложных смесей структурных и пространственных изомеров. В работе в условиях газо-адсорбционной хроматографии были успешно разделены смеси пространственных изомеров 3,5- и 2,5-*цис-/транс*-диметил-1-аминоадамантанов (3,5-диметил-1-аминоадамантан использу-